

FCT/JP03/11656

11.09.03

#2

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

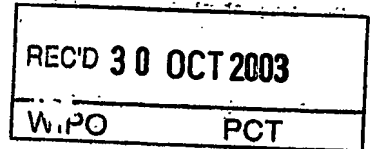
出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 9月12日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-305110

[ST. 10/C]: [JP2002-305110]

出 願 人  
Applicant(s):

島宗 孝之  
吉川 公



CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

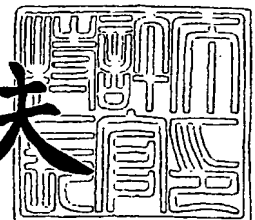
PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年10月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 SY-02007

【提出日】 平成14年 9月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 33/033

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都町田市森野 4 丁目 1 5 番 1 4 号

    【氏名】 島宗 孝之

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市共恵 2 丁目 6 番 2 3 号

    【氏名】 吉川 公

【特許出願人】

    【識別番号】 399027783

    【住所又は居所】 東京都町田市森野 4 丁目 1 5 番 1 4 号

    【氏名又は名称】 島宗 孝之

    【電話番号】 042-722-3476

【特許出願人】

    【識別番号】 596028365

    【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市共恵 2 丁目 6 番 2 3 号

    【氏名又は名称】 吉川 公

    【電話番号】 0467-87-3381

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 シリコンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン溶融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスを行った後に冷却固化することを特徴とする高純度シリコンの製造方法。

【請求項 2】 高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン溶融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスを行った後に単結晶製造装置にて単結晶シリコンとして取り出すことを特徴とする高純度単結晶シリコンの製造方法。

【請求項 3】 高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン溶融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスを行った後に冷却槽に送り徐冷して多結晶シリコンとする事を特徴とする高純度シリコンの製造方法。

【請求項 4】 高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン溶融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスを行った後に融体シリコンを急激に飛散させ半急冷して粒状シリコンとする事を特徴とする高純度シリコンの製造方法。

【請求項 5】 塩化亜鉛と四塩化珪素ガスとの反応を 1000℃から 1500℃で行うことを特徴とする請求項 1 から 4 の高純度シリコンの製造方法。

【請求項 6】 融体シリコン保持槽は底部が貫通した二室からなっており、片方が反応部に接続され、片方が減圧雰囲気中に接続されてなり、反応部にて生成したシリコンが融体シリコン保持槽の反応部に集積され、連続的に該保持槽の減圧部に移動して脱ガスが行われる様にしたことを特徴とする請求項 1 から 4 の高純度シリコンの製造方法。

【請求項 7】 融体シリコン保持槽の底部からアルゴンガスを供給して融体シリコンの脱ガスと攪拌を行うことを特徴とする請求項 1 から 4 のシリコンの製造方法。

【請求項 8】 反応部分の塩化亜鉛の一部を冷却液化して電解槽に送り、電解により塩素と亜鉛に分離し、再使用することを特徴とする請求項 1 から 4 のシリコンの製造方法。

【請求項 9】 反応ガス温度を炉壁より高温とし、実質的に反応部の内壁表面を固体シリコンで覆うことにより生成シリコンと内壁との反応を無くしたことを特徴とする請求項 1 から 8 の高純度シリコンの製造方法。

【請求項 10】 シリコン保持槽の温度コントロールを誘導加熱によって行い、保持槽内壁温度をシリコンの融点より低く保ちつつ、シリコン自体は融液で保持する様にしたことを特徴とする請求項 1 から 9 の高純度シリコンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、主として太陽電池や電子デバイス用として使用する高純度シリコン製造方法に関し、原料から連続的に太陽電池や、電子デバイスに使用する高純度のシリコン単結晶、シリコン多結晶、溶解用に使用する高純度粒状シリコンを安価で高効率に製造する技術である。

【0002】

【従来の技術】

従来、太陽電池用シリコンは、半導体用シリコンの不適格品を使用することが多かったがそのような場合には、今後の太陽電池の飛躍的な需要に応えられるだけの供給が伴わないという問題が残されている。また太陽電池用シリコンは単結晶を使用した方が発電効率が高くなるのでその方が望ましいが、極めて高価であり特殊目的以外には使えないのが現状である。一方太陽電池用のシリコンは単結晶であっても、電子デバイスに要求される最高純度、つまり 11 ナイン級の高純度を必要とするわけでは無く、8 から 9 ナイン級で良いとされ、またこの程度であれば電子デバイスの一部でも使用が可能であるとされる。また一部のシリコ

ン需要は高純度品ではあるが、半導性を与えるために他の金属をドーピングしたものが電子デバイスの一部として使用されるように成っている。この様にその需要が急増されるとするシリコンではあるがその製造は必ずしも高能率とは行かず、又エネルギー消費の多いものであった。

### 【0003】

つまり、古くからシリコン結晶を製造する方法として、熔融亜鉛と四塩化珪素を反応させるいわゆる金属熔融法が知られている。その場合は製品が微細な粉状となり、後処理の煩雑さや不純物処理の難しさ並びにキャスティングの困難さの為、高コストとなり、実用化されるに至っていない。このために気相亜鉛還元法によるシリコン製造が提案されているが、シリコンとともに重量比で約10倍の塩化亜鉛が副生し、その処理が問題となりやすく実用化はごく一部に限られている。最近では特開平11-92130に記載のように、熔融亜鉛表面に四塩化珪素を吹き付けることによってシリコンを得、さらに生成する塩化亜鉛を電気分解して亜鉛金属を取り出すと共に、生成する塩素を塩化水素として四塩化珪素製造に使う方法が提案されている。塩化亜鉛の再利用という点では目的を達成しているが、生成シリコンは熔融亜鉛との混合体であるためにシリコンそれ自体が微細な粒子になってしまうこと、従って生成シリコン粒子の表面積が大きくなりそのために高純度化が困難になると言う問題点があった。またモノシランやジシラン、トリクロロシランを原料とする方法があるがこれについてはその反応率が低く従ってエネルギー消費が大きくなるという問題と共に、併存する水素の回収が合わせて問題となっているが、水素に限らず、副生する塩素乃至塩酸の取り扱いにも問題がある。

一方これらによって得た多結晶あるいは粉末状のシリコンから単結晶シリコンを得るためには、粒の大きさが大きく相対的に表面積の小さなシリコン多結晶の場合は、粒子表面への不純物の吸着、特に酸素の吸着が少ないので、問題は少ないが、粉末状の表面積の大きな粒子の場合は、バルク部分が高純度であっても、表面吸着物質が不純物要因となるために、結晶製造装置への投入前に、表面の吸着物除去を行う必要があり、作業が煩雑になると共に、廃棄物処理などの必要性も合わせて生じており、それ故どうしても製造コストが嵩むという結果となって

いる。しかも常法によるとまずシリコン粉体、あるいは微結晶を製造するために高温処理を行い、それを冷却し、更に結晶成長のために昇温溶融と煩雑な操作を必要とすると共に、加熱／冷却を繰り返すようになっており、エネルギー消費上からも問題であった。特にこれらにより、工程ごとに独立しているから、作業性が良いとはいうものの、熱の出入りを含むこれらの作業は高付加価値の電子デバイス用としてはまだ許容限度であるかも知れないが、今後の主用途と考えられる太陽電池用では、多量に使う代わりに、その価格が安価であり、しかも製造時のエネルギー消費の少ないことが重要な達成課題であるがここにまで言及した技術は今までに知られていない。

#### 【0004】

##### 【従来技術の問題点】

上記に示したように従来技術はいずれもシリコンを固体としてあるいは結晶として生成させることに主眼点が置かれており、生成した結晶塊、あるいは粉体が空気中にさらされることを前提としており、単結晶、あるいは結晶の発達した多結晶を製造する場合には一度取り出したものを必要に応じて再精製してから再び溶解、結晶化という作業を行っており、少なくとも再溶解のための余分なエネルギーが必要であるという問題点があった。またあらかじめシリコンの塊あるいは粉体を作る時に、空気中にさらされることを前提としているために、不純物吸着を最小とするためにシリコン原料の製造に当たっては、出来るだけ塊状のシリコンの製造が可能な条件が所用される結果、理屈の上で最も容易であり単純化できる、塩化珪素の亜鉛による還元方法が商業生産では事実上使えないという問題点を残していた。最近では反応槽から熔融状態で取り出す試みがなされているが、温度が高くなることから、副成する塩酸の腐食問題や生成シリコンと炉壁内面とが反応することによる、反応炉の短寿命化などの問題があり、その活用も完全ではないという問題があった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、叙上の問題点を解決するためになされたものであり、容易な方法によって、シリコンの生産から結晶化までを一貫して行い、空気中への中間的な取

り出しなしに、必要な結晶あるいは塊状体を連続して製造することを課題とした。また、製造時の製造設備からの不純物混入を最小限とすると共に、製造設備の消耗を最小限として、長寿命の設備、並びに運転条件を与えることを合わせて課題とした。

【0006】

【発明の手段】

本発明は、第一に、高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン溶融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスを行った後に冷却固化することを特徴とする高純度シリコンの製造方法であって、第二に、高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン溶融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスを行った後に単結晶製造装置にて単結晶シリコンとして取り出すことを特徴とする高純度単結晶シリコンの製造方法であり、第三に高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛ガス雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコンの溶融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスを行った後に冷却槽に送り多結晶シリコンとする事を特徴とする高純度シリコンの製造方法、第四に、高純度シリコンの製造に当たり、塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、該シリコンをシリコン溶融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、溶解ガスの脱ガスを行った後に半急冷して粒状シリコンとする事を特徴とする高純度シリコンの製造方法であって、四塩化珪素の還元によるシリコンの製造にあたり生成したシリコンを融体とすることによって、従来問題となっていた生成シリコンの形状が微粉体となり、比表面積が大きくなる事を防ぎ、表面吸着を防ぐと共に、融体の状態を保ったまま、外部に取り出すことなく、従って不純物混入の問題が起こらないこと、更に融体のままで製造時に混入するガス等の可能な不純物を除去した後に直接結晶化装置、あるいは高純度シリコン塊製造装置に送ることによって必要な熱エネルギーを最小限にすることが可能となった。またこれらを行う反応装置並びに生成

したシリコン保持装置の壁側をシリコンの融点より低く保持することにより、壁表面に固体シリコンが析出して、融体シリコンは反応槽、保持槽と直接接触しないので、不純物の混入を防ぐと共に、反応槽、保持槽の消耗防ぐことが出来るようになり長期間にわたり安定したシリコンの製造が可能となった。

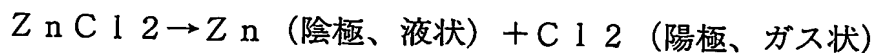
#### 【0007】

以下詳細に説明する。

粗製シリコンから高純度シリコンの生成に当たって、ここでは原料金属珪素と塩素を反応させて四塩化珪素とし、必要に応じて蒸留を行って不純物の除去を行った後、これを反応塔に送り亜鉛による還元を行う。反応塔内部は1000℃から1500℃に保持され、雰囲気ガスとして塩化亜鉛を充填しておく。尚1000℃から1500℃では、雰囲気ガスの塩化亜鉛、四塩化珪素並びに、還元材である亜鉛は気体である。従って四塩化珪素は気体のままこの温度下で気相反応を行うことによって珪素が析出する。つまり反応式、 $\text{SiCl}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{Si} + \text{ZnCl}_2$ の反応ではSiのみが液体あるいは固体としてガス反応系から除けるので、常にSiの生成反応が進む様になっており、反応温度が高いため反応速度が極めて速くなる。反応速度の調整は雰囲気ガスである塩化亜鉛の分圧のコントロールによる。特には指定されないが塩化亜鉛雰囲気は大気圧より若干高い程度が最適である。

#### 【0008】

供給する四塩化珪素と亜鉛の比率は理論値割合で良い。またいずれかを過剰にする場合は亜鉛を過剰とすることがよい。つまり、四塩化珪素が過剰になると過剰四塩化珪素の一部が生成したシリコンと反応して二塩化珪素になる可能性がありわずかなではあるが効率が低下する。亜鉛が過剰な場合は生成物に問題ないが、雰囲気ガス組成が崩れる可能性があるため、定期的に雰囲気ガス分析を行い、ガスの導入量を制御することが望ましい。尚雰囲気ガスである塩化亜鉛ガスは反応と共に増加していくので部分的に抜くことによって反応槽内の圧力を調整すると共に、抜いた塩化亜鉛ガスは冷却し、液化して、電解槽に送り、電解を行い、



とし、Znはそのまま加熱蒸発させ還元剤として反応槽に、Cl<sub>2</sub>は原料金属



珪素と反応させて四塩化珪素を生成するのに使用する。これによって副原料である、Zn及びCL<sub>2</sub>は反応系内にとどまりリサイクルされるので、系を殆どクローズド化することが出来る。なお反応槽内壁と反応物質との反応により反応槽の消耗が起こったり、製品の品位の低下が起こったりすることのないように、反応槽の壁面温度をシリコンの融点より低く保つことによって内壁面に一部のシリコンを析出させ、これを実質上の反応槽内壁とすることが出来る。この場合反応槽外部からの加熱を弱くし、反応ガスそのものを加熱して循環することが望ましい。

#### 【0009】

反応槽内ではシリコンは先ず霧状で生成すると考えられ、これが雰囲気ガス中で徐々に凝集して反応塔の底部に集まり、底部に接続されシリコンの融点よりわずかに高い温度に保持された、シリコン保持槽に移動し、液状となって保持される。ここで使用するシリコン保持槽は底部に液流通路を設けた二槽式となっており、反応塔の対抗側にはシリコン融液の取り出し口が設けられ、又アルゴンは $10^{-1}$ から $10^{-3}$  torr程度の減圧アルゴンガス雰囲気となっている。更に必要に応じて底部にアルゴンガスの供給口を設けることが出来、反応塔側に集積したシリコンが液流通路を通して、反応塔対抗側に移動し、底部からアルゴンガスをバブリングすることによって、液中に残留するガス成分が除かれ、高純度のシリコン融液となる。シリコン保持槽の温度はシリコンの融点より当然高く保たれるが、その場合、反応槽と同じく融体のシリコンと保持槽内壁との反応を防いでシリコン融体の純度を保持すると共に、内壁の保護のために、内壁自身の温度をシリコンの融点より若干低くするようにすると良い。つまり保持槽それ自身を若干冷却しながら融体シリコンは誘導加熱法のようにシリコンそれ自身を加熱する手段を取ることが望ましい。なお反応槽、保持槽共にその内壁材料は特には指定されないが、シリカガラスであることが特に望ましく、これによってたとえ反応を起こしてもシリコンそれ自身の純度にほとんど影響を与えないという特徴がある。

#### 【0010】

このシリコン融液を結晶成長装置に送ることによって所望の6-ナインから9

一ナイン程度の高純度シリコンとなっているので、これを一例としては二重坩堝型単結晶製造装置の外側坩堝の代わりに使用し、融液を坩堝本体に連続的に送り所謂CZ法により単結晶引き上げを行うことによって、亜鉛の偏析係数が $1 \times 10^{-5}$ と非常に小さいことから、少なくとも8から10一ナインの単結晶シリコンインゴットを得ることが出来る。又融体を坩堝或いは鋳型に入れて冷却することによって多結晶シリコンインゴットを得ることが出来る。さらには本シリコン融液をアルゴンガス雰囲気中に保持され水冷によって冷却された銅製、白金製或いはシリカガラス製の円盤上（遠心急冷装置）に飛散させることにより粒状シリコンを得ることが出来る。なお製品となる粒状シリコンの粒径は1から5mm程度が望ましいが、これには回転する円盤の速度及び落下させるシリコン融液ノズル出口径の調整により容易にコントロールすることが出来ることは良く知られている。

#### 【0011】

以下に発明の実施の形態を実施例にもとづき図面を参照して説明する。図1は本発明に記載された、シリコン製造装置の模式図である。塩化亜鉛ガス雰囲気とした反応塔(①)に、塩化珪素ガスと亜鉛ガスを吹き込むようになっている。又生成塩化亜鉛ガスを反応塔から抜いて冷却し、電解槽(⑦)に送ることによって、反応塔内の雰囲気、温度並びに圧力を一定に保持するようになっている。又このガスの流れを通じて、反応ガスが反応しやすいように回転攪拌が行われるようになっている。回転攪拌により反応槽の中央部に反応ガス、反応生成物であるシリコンが集まる。此によって比重の大きなシリコン液又は固体が下方に移動し保持槽に集まるようになる。いわゆる旋回溶融と同様な条件になる。この反応塔底部に二室からなる保持槽(②)が配置される。運転温度は反応塔が1000℃から1500℃である。反応塔で生成したシリコンは少なくとも部分的に融体又は固体であり、雰囲気ガスより重いので下方の保持槽に融体の状態で溜められる。この時に、融体に対して十分に軽い雰囲気ガスはほとんど分離してしまい、融体中にはごくわずかな含まれるのみとなる。この融体は保持槽内の隔壁の下部を通過して、反応塔の対抗側に移動する。この部分は $10^{-1}$ から $10^{-3}$  torr程度に減圧されているのでそれだけでも融体中の残留ガスは取り除かれるが、必要に

応じて、保持槽の底部から脱気機構（③）によってアルゴンガスを液中に送って反応ガスなどの不純物ガスを脱気する事が出来る。このようにして高純度化したシリコン融体をシリコンの引き上げ装置に送り、引き上げを行うことによって単結晶シリコンインゴットを製造する（④）、或いは坩堝に送って固化して多結晶シリコンとすることが出来（⑤）、或いは遠心急冷装置に送って、粒状シリコンとすることが出来る（⑥）。尚反応塔、保持槽の材質は上記に示したように炉壁温度を若干下げることによって炉壁表面にシリコン結晶を析出させることによって炉壁との直接の接触を避け、それによって炉壁との反応を完全に防ぐことが出来るが、より安全のために、シリコンへの汚染がない材料を使用すれば良く、直接、反応物や生成したシリコンが接触する部分はシリカガラスやマグネシアを使用することが特に好ましく、これによって単結晶の場合は8-ナイン以上が純度のシリコンを容易に得ることが出来た。ただアルゴンガスの供給口についてはこのようなことが出来ないのだからたとえ反応しても問題のない石英ガラス、或いはこのような雰囲気下で最も安定で耐久性のある金属イリジウムを使うことが出来る。

尚、融体シリコン保持槽は、底部が貫通した二室ではなく一室のみ設置し、融体シリコンが保持槽に充分蓄積した時点で反応ガスの供給を停止して脱ガス或いはアルゴンガス置換を行う、所謂間欠的な運転を行うことによって同様な結果が得られる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】シリコンの製造工程図

- ① 反応塔
- ② シリコン融体保持槽
- ③ アルゴンガス供給脱気機構
- ④ 単結晶引き上げ装置
- ⑤ 多結晶製造用坩堝
- ⑥ シリコン粒状、粉体製造部
- ⑦ 塩化亜鉛電解槽
- ⑧ 塩化亜鉛循環・加熱機構

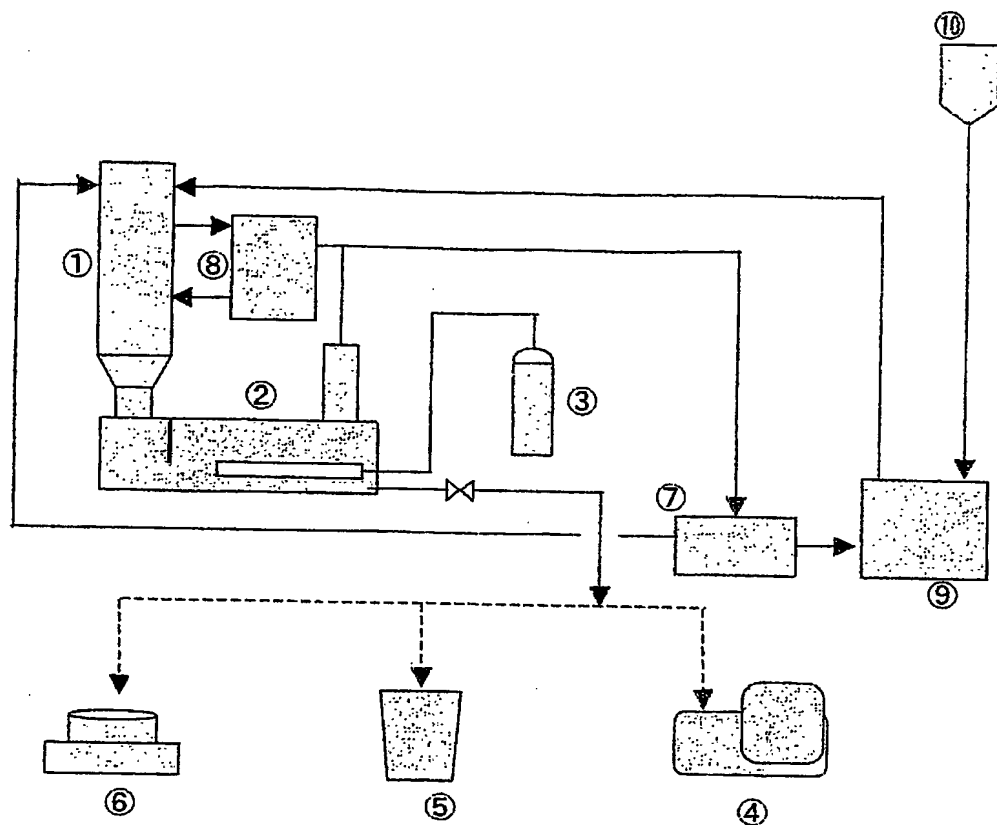
⑨ 四塩化珪素合成塔及び精溜装置

▲ 1 0 ▼ 原料金属珪素貯槽

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容易な方法によって、シリコンの生産から結晶化までを一貫して行い、空气中への中間的な取り出し無しに、必要なシリコンの結晶或いは塊状体を連続して製造すること並びにそれにかかる製造設備の消耗を最小限として、長寿命の設備、運転条件を与える。

【解決手段】 塩化亜鉛雰囲気中で四塩化珪素ガスと亜鉛ガスとを反応させてシリコンを生成させ、生成したシリコンを熔融温度以上に保持されたシリコン保持槽に導き、シリコン中の溶解ガスの脱ガスを行った後に冷却固化することによって、中間過程で冷却並びに、外部への取り出すこと無しに、高純度のシリコン、単結晶、多結晶、或いは塊状シリコンを得ることが可能となった。またこれらに使用する反応槽並びにシリコン保持槽の壁側の温度をシリコンの融点より低く保持することにより、壁表面に固体シリコンを析出させることにより生成した融体シリコンと反応槽並びにシリコン保持槽との直接の接触を無くして、反応槽、保持槽の消耗を防ぐことが出来るようになり、長期間にわたり安定したシリコンの製造が可能となった。

【選択図】 図 1

# 認定・付加情報

|         |               |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2002-305110 |
| 受付番号    | 10201750072   |
| 書類名     | 特許願           |
| 担当官     | 宇留間 久雄 7277   |
| 作成日     | 平成14年11月 5日   |

## <認定情報・付加情報>

|          |                    |
|----------|--------------------|
| 【特許出願人】  | 申請人                |
| 【識別番号】   | 399027783          |
| 【住所又は居所】 | 東京都町田市森野4丁目15番地14号 |
| 【氏名又は名称】 | 島宗 孝之              |
| 【特許出願人】  | 申請人                |
| 【識別番号】   | 596028365          |
| 【住所又は居所】 | 神奈川県茅ヶ崎市共恵2-6-23   |
| 【氏名又は名称】 | 吉川 公               |

次頁無

特願 2002-305110

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[399027783]

1. 変更年月日

1999年 5月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都町田市本町田3006番地30

氏 名

島宗 孝之

2. 変更年月日

2002年 6月10日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都町田市森野4丁目15番地14号

氏 名

島宗 孝之



特願 2002-305110

出願人履歴情報

識別番号

[596028365]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住所  
氏名

1996年 1月26日

新規登録

神奈川県茅ヶ崎市共恵2-6-23  
吉川 公